TITLE:

非可逆な化学反応モデルにおける拡散の効果について(パターン形成、運動と統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

香取, 眞理; 今野, 紀雄

CITATION:

香取, 眞理 ...[et al]. 非可逆な化学反応モデルにおける拡散の効果について(パターン形成、運動と統計,研究会報告). 物性研究 1991, 57(3): 397-400

ISSUE DATE:

1991-12-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/94843

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

非可逆な化学反応モデルにおける拡散の効果について

香取眞理（東大理）、今野紀雄（室蘭工大）

1　はじめに

触媒表面での化学反応系を考える。簡単な例としてはプラチナなどの表面における、CO の酸化反応が上げられる。この場合反応は次の 3 ステップからなると考えられている。$CO(gas) \to CO(ads)$,　$O_2(gas) \to 2O(ads)$,　$O(ads) + CO(ads) \to CO_2(gas)$ 。ここで ads は吸着状態 (adsorbed state) を表している。触媒表面を格子で近似して、このような化学反応系をこの上での粒子系のモデルで表すことを考える。すると、粒子の表面への吸着はこの格子上での粒子の生成過程として、また反応の結果生じた複合粒子が解離するのは格子上の粒子の消滅過程として表せるであろう。さらに、熱的なゆらぎによる表面上の粒子の拡散は、粒子の jumping process で表せるであろう。ここで注意しなければならないのは、いくつかの原子が反応して複合した分子が解離するのであるから、対応する粒子の消滅過程は複数の粒子の同時消滅 (最も簡単には、対消滅) であることである。

最近このような観点から、Dickman が格子上の簡単な確率モデルを提案している[1,2]。その中で、pair annihilation model (PAM) と呼ばれるものについてここでは取り扱うことにする。このモデルはいわゆる格子ガスのモデルであり、各サイト $x \in \mathbf{Z}^d$ の上の確率変数$\eta_t(x)$ は、0（空孔）か 1（粒子）のいずれかの値しかとらないとする。時間は連続として、次の 3 つのプロセスを考える。1) 各 $\eta(x) = 0$ は、その最近接格子上の粒子の総数に比例した rate で$\eta(x) = 1$ に遷移する。比例定数をλとすると、この rate は、$\lambda \sum_{y:|y-x|=1} \eta(y)$ である。2) 最近接粒子対は、rate 1 で対消滅する。3)rate D で、粒子はその最近接格子点の一つに jump する。

[Remark] 一般に、ある粒子系においてまわりに粒子が多い方が粒子生成しやすく、逆に粒子が少ない方が粒子消滅がしやすいとき、その系は attractive であるという。attractive な系ではある種の単調性が保証されるため、その定常分布に関する議論がしやすいことが知られている。ところが、今考えている PAM は、attractive ではない。なぜなら、粒子は単独では消滅出来ず、pair ではじめて消滅できるからである。むしろ粒子が固まって複数存在していた方が、消えやすい場合があるのである。

このような process の定常状態がどのようなものか知りたい。もっとも簡単な定常状態として、すべての格子点において$\eta(x) = 0$ 、すなわち粒子が完全に消滅してしまった状態がある。このような状態を δ_0 と書く。一度この状態になるとそれ以後はそのままである。そして、いかなる初期状態から始めてもある有限の時間で必ず状態がこの δ_0 に

trap されてしまうとき、process は extinct であるということにする。これに対して、任意の初期状態に対して時間 $t \to \infty$ でも粒子が残存する確率がある場合、その process は survival であるということにする。

PAM においては、粒子一個あたりの生成 rate を表す λ と、拡散の速さを表す D という二つの parameter がある。この二つの parameter がどのような値をとっているとき、process は extinct であり、またどのような値のときに survival となるのであろうか。別の言い方をすれば、$\lambda - D$ 平面において、extinction と survival という二つの相の境界を示すいわゆる相図を得たい。

簡単な考察から、拡散は 対消滅を抑止することが予想される。そのため、extinction region は D が大きいほど減って行くであろう。

2 平均場近似

まず平均場近似の結果を示す。もっとも、今の場合 survival state は process に対して可逆ではないので、一般には有限のレンジのポテンシャルを持つ Gibbs 分布では表せない。そのため、Hamiltonian を 適当に decouple して平均場近似を得るという常套手段は使えない。その代わり相関関数を decouple する事によって、いわゆる平均場近似を得ることができる[3)]。今、格子点の集合を A で表すことにして $(A \subset \mathbf{Z}^d)$ 、相関関数 $\rho(A)$ を次で定義する。

$$\rho(A) = E_\nu[\prod_{x \in A} \eta(x)]. \tag{2.1}$$

ここで、$E_\nu[\cdot]$ は定常分布 ν での平均を表す。我々は、次のような pair-level approximation を行う。すなわち相関関数 $\rho(A)$ を次の形に decouple してしまう。

$$\rho(A) \to \alpha_1^{|A|} \alpha_2^{c(A)}. \tag{2.2}$$

但し、$|A|$ は A に含まれる粒子数であり、$c(A)$ は A に含まれる最近接粒子対の数である。α_1と α_2は、parameter λ と Dの関数であり、次の条件から決める。

$$E_\nu[\Omega \eta(x)] = 0, \tag{2.3}$$

$$E_\nu[\Omega \eta(x) \eta(x+1)] = 0. \tag{2.4}$$

ここで Ω は、PAM の formal generator である。

この pair-level approximation の結果、次のような extinction region が得られる。

$$D \leq 1/\{2d(2d-1)\} - \lambda. \tag{2.5}$$

Figure 1 の斜線部が 1 次元 $(d = 1)$ のときの extinction region である。確かに、予想どおり D が大きくなるにつれて単調に extinction region は減少している。ここで注意すべきなのは、この近似では $D^* = 1/\{2d(2d-1)\}$ とおくと $D > D^*$のときは、$\lambda > 0$ では extinction region は無くなってしまうことである。D^* は $1 \leq d < \infty$ で有限の値を持つ。

3　低次元系（$d \leq 2$）での定性的補正

ところが、正しくは $d \leq 2$ の場合には、$D^* = \infty$ であることが証明できた。定理の形で示すと次のようである。

[定理] 拡散 rate Dが有限ならば、2 次元以下においては、$0 < \lambda_0 < \infty$ なるλ_0があって、$\lambda < \lambda_0$ のとき 任意の (粒子数が有限な) 初期状態のもとで process は extinct してしまう。

すなわち、2 次元以下ではどんなに D が大きくてもそれが有限ならば必ず extinction region が存在することが分かったのである。Figure 2 は $d \leq 2$ の場合の相図を sckematic に描いたものである。

この証明には、Bramson-Gray の論文にあるテクニックを用いることができる[4)]。ここではその詳細は示さないが、random walk が 2 次元以下では recurrent であることが証明の要となっている。相図に関して、2 次元以下では平均場近似に対して定性的な補正が必要となることが導けたことになる[5)]。

4　議論

random walk は 3 次元以上では transient である。これに対応して、ここで考えた PAM の D^*は 3 次元以上では有限になり、平均場近似の示す相図が定性的には正しくなることが予想される。しかしながらこの予想に対しては、今のところ証明は出来ていない。survival condition についても Bramson-Gray の論文[4)] は参考になる。これについては、目下研究中である。

Dickman はここで取り上げた PAM の他に、粒子が 3 つで初めて消滅する triplet annihilation model (TAM) も考え、これについて ($d = 1$ の場合に) 詳しいシミュレーションを行っている。その結果、この TAM の場合は $d = 1$ でも D^*の値は有限であって、さらに $D < D^*$では、λを十分小さくしていくと extinction region から survival region へのいわゆる reentrant transition が見られるという報告をしている[2)]。

multi-particle annihilation process を持つ粒子系は、attractive という条件をはずした interacting particle system のうちでもっとも簡単なものの 1 つであるが、かなり豊富な内容を持っているように思われる。これを丁寧に調べることによって、初めに考えていた触媒表面の化学反応系について何らかの新しい知見を得ることが本研究の目標である。

参考文献

[1] R.Dickman:*Phys.Rev.* **B40** (1989) 7005-7010.

[2] R.Dickman:*Phys.Rev.* **A42** (1990) 6985-6990.

[3] N.Konno and M.Katori:*J.Phys.Soc.Jpn.* 59 (1990) 1581-1592.

[4] M.Bramson and L.Gray: *Z.Wahrsch.verw.Gebiete* 68 (1985) 447-460.

[5] M.Katori and N.Konno: submitted to *J.Stat.Phys.*

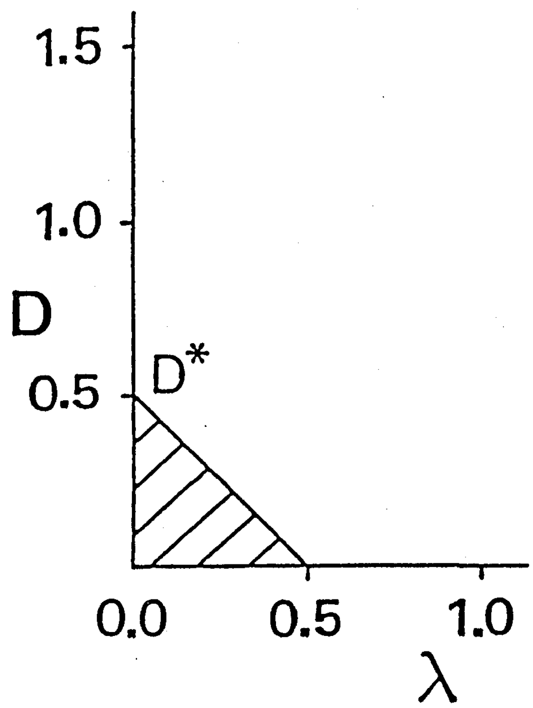

Fig.1

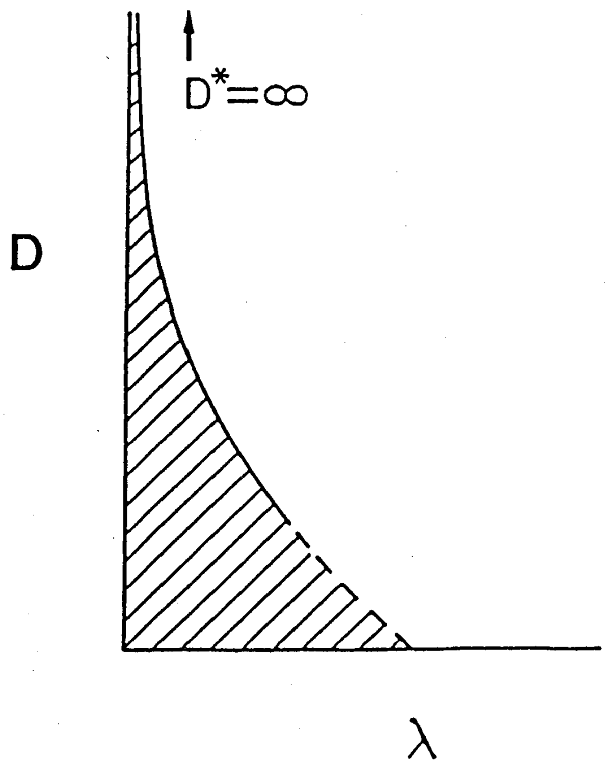

Fig.2